

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 432 383

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 22967

(54) Procédé de fabrication d'éléments de particules lignocellulosiques à bas taux de formol labile.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) B 29 J 5/02; C 08 K 3/00, 5/09;
C 08 L 61/20, 97/02.

(22) Date de dépôt 3 août 1978, à 14 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 29-2-1980.

(71) Déposant : PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Hubert Laplante, Raymond Frey et Claude Dutordoir.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé de fabrication permettant de limiter considérablement le dégagement de formol labile des éléments de particules lignocellulosiques, tels que panneaux, plaques et autres, encollés avec une résine à base de formol.

La fabrication d'éléments de particules lignocellulosiques est connue de longue date. Le procédé consiste, de façon générale, à agglomérer sous pression un mat composé d'une ou plusieurs couches de particules de bois, d'anas de lin ou autres particules lignocellulosiques associées à un liant ou colle à base de formol tel qu'une résine urée-formol ou mélamine-urée-formol. Un schéma de fabrication de tels éléments est illustré dans "l'Officiel des Plastiques et du Caoutchouc", Avril 1974 - N° 222, page 236. Les particules lignocellulosiques encollées sont comprimées à chaud généralement à des températures variant de 130° à 240°C sous des pressions habituelles de 10 à 45 bars. Les éléments ainsi formés sortent de la presse à une température élevée. Dès lors, en pratique, si on laisse ces éléments se refroidir lentement à la température ambiante, une dégradation rapide de leur résistance mécanique est constatée, par contre si on les refroidit rapidement à une température inférieure à 70°C, le phénomène de dégradation disparaît, mais des dégagements sensibles de formol labile sont observés lors de leur utilisation ultérieure.

Le procédé de fabrication d'éléments de particules lignocellulosiques, objet de la présente invention, autorisant leur refroidissement lent et leur stockage immédiat en sortie de presse, permet non seulement de conserver leurs propriétés mécaniques mais surtout de limiter considérablement le dégagement de formol labile lors de leur utilisation, ce qui représente un avantage important compte tenu de l'évolution des législations sur l'hygiène et la sécurité. Accessoirement, ce procédé permet de supprimer les refroidisseurs du cycle de fabrication de tels éléments.

Le procédé est caractérisé en ce que l'on associe aux constituants de base de ces éléments un dérivé de métal alcalino-terreux dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,01 % à

25°C. Les dérivés des métaux alcalino-terreux convenant particulièrement dans le procédé sont les sels organiques ou minéraux du baryum ou du calcium. Parmi ces dérivés, on peut citer les carbonates de calcium ou de baryum, les métasilicates de calcium ou de baryum, les phosphates de calcium ou de baryum, les sulfides de baryum ou de calcium ainsi que les stéarates, palmitates et laurates de calcium ou de baryum.

L'incorporation du dérivé de métal alcalin s'effectue sans importance particulière avant, pendant ou après l'encollage, c'est-à-dire le mélange des particules lignocellulosiques avec le liant. Par contre, une bonne homogénéisation du mélange est recommandée ; dans ce but il est préférable de mélanger soigneusement le dérivé du métal alcalino-terreux sous forme pulvérulente avec les particules lignocellulosiques préalablement à l'encollage. Sans modifier les conditions habituelles de cuisson, ni les propriétés finales des éléments de particules, le dérivé du métal alcalino-terreux peut être introduit dans ces éléments jusqu'à concurrence de 15 % du poids des particules lignocellulosiques sèches.

L'influence bénéfique des dérivés de métaux alcalino-terreux sur les éléments de particules est d'autant plus surprenante que ces mêmes dérivés, à réaction alcaline connue, ne perturbent en rien, en cours de cuisson du mélange encollé, la réticulation des résines urée-formol ou mélamine-urée-formol à caractère acide.

Les exemples ci-dessous permettent d'illustrer le procédé, objet de l'invention. Les éléments de particules de ces exemples sont des panneaux en trois couches d'environ 19 mm d'épaisseur élaborés dans les conditions générales suivantes :

	Couche Interne	Couches Externes
Humidité initiale des particules en % poids	3	4
5 Taux d'encollage en % sec/sec*		
- pour un liant urée-formol	6,5	10
- pour un liant mélamine-urée-formol	12	13
10 Rapport de conformation	60 % en poids de particules encollées	40 % en poids de particules encollées

* Il s'agit du pourcentage de liant sec en poids calculé par rapport au poids de particules lignocellulosiques supposées anhydres.

15 Le temps de cuisson total est de 4 minutes 18 secondes à 170°C selon le cycle :

- 0 min. 18 sec. pour fermer aux cales
- 1 min. sous 30 daN/cm²
- 2 min. sous 20 daN/cm²
- 20 - 0 min. 30 sec. sous 10 daN/cm²
- 0 min. 30 sec. de 10 à 0 daN/cm²

Les panneaux traités selon l'invention sont immédiatement stockés chauds et laissés se stabiliser pendant 5 jours alors que pour éviter leur dégradation les panneaux non traités sont passés en refroidisseur en sortie de presse et stockés également pendant 5 jours.

Le taux de formol labile a été déterminé selon la méthode dite du "perforateur" établie par la Commission Formol de la Fédération Européenne des Syndicats de Fabricants de panneaux de 30 particules.

La mesure d'arrachement transverse est effectuée selon la norme AFNOR B.51251.

EXEMPLE 1

On répartit de façon homogène 2 % en poids de carbonate de baryum sur des particules de bois. On les encolle ensuite, aux taux cités précédemment pour un liant urée-formol au moyen des mélanges suivants calculés en parties en poids :

	<u>Couche Interne</u>	<u>Couches Externes</u>
Liant urée-formol à 65 % d'extrait sec (PRESSAMINE 031)	100	100
Emulsion de paraffine à 60 % de matière sèche (MOBILCER 72)	7	10
Solution aqueuse à 15 % de chlorure d'ammonium	13	4
Eau	7	16

La masse volumique du panneau obtenu après conformation et cuisson dans les conditions données précédemment est d'environ 650 kg/m^3 . Parallèlement, on prépare un panneau témoin sans carbonate de baryum. Le taux de formol labile déterminé après 5 jours de stockage est le suivant :

	Panneau contenant du BaCO_3	Panneau témoin
mg. de formol pour 100 g de panneau sec	12	39

EXEMPLE 2

Dans les conditions de l'exemple 1, à l'exception du carbonate de baryum et des particules de bois remplacés respectivement par du carbonate de calcium pulvérulent et par des particules d'anas de lin, on prépare un panneau de particules que l'on compare à un panneau témoin sans carbonate de calcium.

Le taux de formol labile déterminé après 5 jours de stockage est le suivant :

	<u>Panneau contenant du CaCO_3</u>	<u>Panneau témoin</u>
mg. de formol pour 100 g de panneau sec	12	72

5 EXEMPLE 3

On encolle aux taux d'encollage et au rapport de conformation donnés précédemment pour un liant mélamine-urée-formol, les particules de bois au moyen des mélanges suivants calculés en parties en poids :

	<u>Couche Interne</u>	<u>Couches Externes</u>
10 Liant mélamine-urée-formol à 65 % d'extrait sec (PRESSAMINE MX 707)	100	100
15 Emulsion de paraffine à 60 % de matière sèche (MOBILCER 72)	10	12
Solution aqueuse à 15 % de chlorure d'ammonium	13	4
Eau	4	14

20 Après encollage, on répartit soigneusement dans les mélanges du carbonate de calcium pulvérulent à raison de 5 % du poids des particules de bois. Le panneau obtenu après conformation possède une masse volumique voisine de 700 kg/m^3 .

25 Le taux de formol labile, comparé à celui d'un panneau témoin exempt de carbonate de calcium, déterminé après 5 jours de stockage est le suivant :

	<u>Panneau contenant du CaCO_3</u>	<u>Panneau témoin</u>
mg. de formol pour 100 g de panneau sec	46	76

EXEMPLE 4

On encolle aux taux d'encollage et au rapport de con-
formation donnés précédemment pour un liant urée-formol, les par-
ticules de bois au moyen des mélanges suivants calculés en parties
5 en poids :

	<u>Couche Interne</u>	<u>Couches Externes</u>
Liant urée-formol à 65 % d'ex- trait sec (PRESSAMINE 031)	100	100
10 Solution aqueuse à 15 % de chlorure d'ammonium	13	4
Eau	7	16

Après encollage, on répartit soigneusement dans les mé-
langes du laurate de calcium à raison de 2 % du poids des particu-
les de bois. Le panneau obtenu après conformation possède une masse
15 volumique voisine de 640 kg/m^3 .

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure
d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin,
exempt de laurate de calcium, déterminés après 5 jours de stockage
sont les suivants :

	<u>Panneau contenant du laurate de calcium</u>	<u>Panneau témoin</u>
20 mg. de formol pour 100 g de panneau sec	18	40
25 Arrachement transverse en daN/cm ²	5,8	6,5

EXEMPLE 5

Dans les conditions de l'exemple 4, à l'exception du
laurate de calcium remplacé par du palmitate de calcium on prépare
un panneau de particules que l'on compare à un panneau témoin sans
30 palmitate de calcium. Le panneau obtenu après conformation possède
une masse volumique voisine de 655 kg/m^3 .

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse, déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

	<u>Panneau contenant du</u> <u>palmitate de calcium</u>	<u>Panneau témoin</u>
5		
Arrachement transverse (daN/cm ²)	5,7	6,1
mg. de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec	20	43

- 10 On obtient des résultats pratiquement identiques si on remplace le palmitate de calcium par du stéarate de calcium.

EXEMPLE 6

- 15 On encolle aux taux d'encollage et au rapport de conformation donnés précédemment pour un liant urée-formol les particules de bois au moyen des mélanges suivants calculés en parties en poids :

	<u>Couche Interne</u>	<u>Couches Externes</u>
Liant urée-formol à 65 % d'extrait sec (PRESSAMINE D31)	100	100
20 Emulsion de paraffine à 60 % de matière sèche (MOBILCER 72)	7	10
Solution aqueuse à 15 % de chlorure d'ammonium	13	4
Eau	7	16

- 25 Après encollage, on répartit soigneusement dans les mélanges du carbonate de baryum pulvérulent à raison de 2 % du poids des particules de bois. Le panneau obtenu après conformation possède une masse volumique voisine de 650 kg/m³.

- 30 Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin

exempt de carbonate de baryum, refroidi lentement et rapidement, déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

5		:	Panneau	:	Panneau témoin	:	Panneau témoin
		:	contenant	:	refroidi len-	:	refroidi rapi-
		:	du BaCO_3	:	tement	:	dement
	Arrachement trans-	:		:		:	
	verse en daN/cm^2	:	6,8	:	4,0	:	7,2
10	mg. de formaldé-	:		:		:	
	hyde pour 100 g de	:		:		:	
	panneau sec	:	12	:	18	:	39

Cet exemple illustre la dégradation des propriétés mécaniques d'un élément fabriqué sans dérivé alcalino-terreux et refroidi lentement.

EXEMPLE 7

On encolle aux taux d'encollage et au rapport de conformation donnés précédemment pour un liant urée formol les particules de bois au moyen des mélanges de l'exemple 6.

Après encollage, on répartit soigneusement dans le mélange du sulfite de calcium pulvérulent à raison de 2 % du poids des particules de bois. Le panneau obtenu après conformation possède une masse volumique voisine de 640 Kg/m^3 .

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin exempt de sulfite de calcium, déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

		Panneau contenant	Panneau témoin
		du $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	Arrachement transverse en		
	daN/cm^2	5,9	6,6
30	mg. de formaldéhyde pour		
	100 g de panneau sec	16	42

EXEMPLE 8

On répartit de façon homogène 6 % en poids d'hexaborate de calcium pulvérulent sur des particules de bois. On les encolle ensuite, aux taux cités précédemment pour un liant urée-formol, au moyen des mélanges de l'exemple 6.

La masse volumique du panneau obtenu après conformation et cuisson dans les conditions données précédemment est d'environ 665 Kg/m³.

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin exempt d'hexaborate de calcium, déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

	Panneau contenant du $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Panneau témoin
15 Arrachement transverse en daN/cm ²	5,1	5,7
mg. de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec	19	46

EXEMPLE 9

On encolle aux taux d'encollage et au rapport de conformation donnés précédemment pour un liant urée-formol des particules d'anas de lin au moyen des mélanges de l'exemple 6.

Après encollage, on répartit soigneusement dans les mélanges du carbonate de calcium pulvérulent à raison de 5 % du poids des particules d'anas de lin. Le panneau obtenu après conformation possède une masse volumique voisine de 500 Kg/m³.

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin exempt de carbonate de calcium, déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

	<u>Panneau contenant du CaCO_3</u>	<u>Panneau témoin</u>
Arrachement transverse en daN/cm^2	4,2	5,1
5 mg. de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec	12	72

EXEMPLE 10

On encolle aux taux d'encollage et au rapport de con-
formation donnés précédemment pour un liant mélamine-urée-formol
10 des particules de bois au moyen des mélanges suivants calculés
en parties en poids :

	<u>Couche interne</u>	<u>Couches externes</u>
Liant mélamine-urée-formol à 65 % d'extrait sec (PRESSAMINE 15 MX 707)	100	100
Emulsion de paraffine à 60 % de matière sèche (MOBILCER 72)	10	12
Solution aqueuse à 15 % de chlorure d'ammonium	13	4
20 Eau	4	14

Après encollage on répartit soigneusement dans les
mélanges du carbonate de calcium pulvérulent à raison de 10 % du
poids des particules de bois.

Le panneau obtenu après conformation possède une masse
25 volumique voisine de 750 Kg/m^3 .

Le taux de formol labile et le résultat de la mesure
d'arrachement transverse, comparativement à un panneau témoin
exempt de carbonate de calcium, déterminés après 5 jours de sto-
ckage sont les suivants :

	Panneau contenant du CaCO_3	Panneau témoin
Arrachement transverse en daN/cm^2	12,5	14,2
5 mg. de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec	46	76

EXEMPLE 11

10 Dans les conditions de l'exemple 10, à l'exception des 10 % de carbonate de calcium remplacés par 4 % de métasilicate de calcium on prépare un panneau de particule que l'on compare à un panneau témoin sans métasilicate de calcium. Le panneau obtenu après conformation possède une masse volumique voisine de 725 Kg/m^3 .

15 Le taux de formol labile et le résultat de la mesure d'arrachement transverse déterminés après 5 jours de stockage sont les suivants :

	Panneau contenant du CaSiO_3	Panneau témoin
20 Arrachement transverse en daN/cm^2	11,2	12,5
mg. de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec	39	71

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'éléments de particules lignocellulosiques encollés avec une résine à base de formol caractérisé en ce que l'on associe aux matériaux de base un dérivé de métal alcalino-terreux dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,01 % à 25°C.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalino-terreux est le baryum ou calcium.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le dérivé de métal alcalino-terreux est un sel.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le dérivé du métal alcalino-terreux est associé aux matériaux de base des éléments jusqu'à concurrence de 15 % du poids des particules lignocellulosiques sèches.

